

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 5 B41N 1/14	A1	(11) 国際公開番号 WO 94/23954 (43) 国際公開日 1994年10月27日(27.10.94)		
<table border="1"><tr><td data-bbox="134 380 803 1060"><p>(21) 国際出願番号 PCT/JP94/00643 (22) 国際出願日 1994年4月19日(19. 04. 94)</p><p>(30) 優先権データ 特願平5/115185 1993年4月20日(20. 04. 93) JP</p><p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 旭化成工業株式会社 (ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP] 〒530 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号 Osaka, (JP)</p><p>(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 高橋源昭 (TAKAHASHI, Gensho) [JP/JP] 〒416 静岡県富士市岐島44-9番地の13 Shizuoka, (JP) 栗原正明 (KURIHARA, Masaaki) [JP/JP] 〒416 静岡県富士市川成島100番地 Shizuoka, (JP)</p><p>(81) 指定国 CN, KR, US, 欧州特許(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p><p>添付公開書類 国際調査報告書</p></td><td data-bbox="803 380 1474 1060"></td></tr></table>			<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP94/00643 (22) 国際出願日 1994年4月19日(19. 04. 94)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平5/115185 1993年4月20日(20. 04. 93) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 旭化成工業株式会社 (ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP] 〒530 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号 Osaka, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 高橋源昭 (TAKAHASHI, Gensho) [JP/JP] 〒416 静岡県富士市岐島44-9番地の13 Shizuoka, (JP) 栗原正明 (KURIHARA, Masaaki) [JP/JP] 〒416 静岡県富士市川成島100番地 Shizuoka, (JP)</p> <p>(81) 指定国 CN, KR, US, 欧州特許(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>	
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP94/00643 (22) 国際出願日 1994年4月19日(19. 04. 94)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平5/115185 1993年4月20日(20. 04. 93) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 旭化成工業株式会社 (ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP] 〒530 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号 Osaka, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 高橋源昭 (TAKAHASHI, Gensho) [JP/JP] 〒416 静岡県富士市岐島44-9番地の13 Shizuoka, (JP) 栗原正明 (KURIHARA, Masaaki) [JP/JP] 〒416 静岡県富士市川成島100番地 Shizuoka, (JP)</p> <p>(81) 指定国 CN, KR, US, 欧州特許(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>				
<p>(54) Title : LITHOGRAPHIC PRINTING ORIGINAL PLATE AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME</p> <p>(54) 発明の名称 平版印刷原版およびその製版方法</p> <p>(57) Abstract</p> <p>A heat sensitive lithographic printing original plate comprising a hydrophilic layer containing a lipophilic constituent that is transformed to an imaging section by heat and microcapsulated and a hydrophilic binder polymer and a substrate wherein the hydrophilic binder polymer is three-dimensionally crosslinked and has a functional group that is chemically bonded with the lipophilic constituent in the microcapsule after the capsule is broken, and wherein the lipophilic constituent in the microcapsule has a functional group that is chemically bonded to the hydrophilic binder polymer after the capsule is broken. A heat sensitive lithographic printing original plate according to the present invention is superior in plate wear and storability and can provide printing matters which are free from scumming and have a clear image. Furthermore, there is needed no development in a plate producing process and therefore there is no need of disposing waste liquid. As a result of this, it can be used as an original plate not only for a simple printing such as an in-house printing but also for newspaper rotary press printing and also for form printing.</p>				

(57) 要約

熱により画像部に転換するマイクロカプセル化された親油性成分と親水性バインダーポリマーとを含有する親水層及び支持体とから構成される感熱平版印刷原版であって、該親水性バインダーポリマーは三次元架橋されており、かつ、該マイクロカプセル中の親油性成分とカプセルの破壊後化学結合する官能基を有しており、該マイクロカプセル中の親油性成分はカプセルの破壊後該親水性バインダーポリマーと化学結合する官能基を有している感熱平版印刷原版である。

本発明の感熱平版印刷原版は、耐刷性、貯蔵性に優れ、かつ、地汚れのない鮮明な画像の印刷物を提供することができる。さらに、その製版工程において現像が不要であり、廃液処理等の問題がない。その結果、社内印刷等の軽印刷だけでなく、新聞輪転印刷、フォーム印刷等の原版として実用に供しうるものである。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AM	アルメニア	CZ	チェッコ共和国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NZ	ニュージーランド
AT	オーストリア	DE	ドイツ	KR	大韓民国	PL	ポーランド
AU	オーストラリア	DK	デンマーク	KZ	カザフスタン	PT	ポルトガル
BB	バルバドス	EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	RO	ルーマニア
BE	ベルギー	ES	スペイン	LK	スリランカ	RU	ロシア連邦
BF	ブルキナファソ	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SD	スーダン
BG	ブルガリア	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SE	スウェーデン
BJ	ベナン	GA	ガボン	LV	ラトヴィア	SI	スロベニア
BR	ブラジル	GB	イギリス	MC	モナコ	SK	スロバキア共和国
BY	ベラルーシ	GE	グルジア	MD	モルドバ	SN	セネガル
CA	カナダ	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TD	チャド
CF	中央アフリカ共和国	GR	ギリシャ	ML	マリ	TG	トーゴ
CG	コンゴ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TJ	タジキスタン
CH	スイス	IE	アイルランド	MR	モロッコ	TT	トリニダードトバゴ
CI	コートジボワール	IT	イタリア	MW	マラウイ	UA	ウクライナ
CM	カメルーン	JP	日本	NE	ニジェール	US	米国
CN	中国	KE	ケニア	NL	オランダ	UZ	ウズベキスタン共和国
CS	チェコスロヴァキア	KG	キルギスタン	NO	ノルウェー	VN	ベトナム

- 1 -

明 細 書

平版印刷原版およびその製版方法

〈技術分野〉

本発明は、現像不要で耐刷性に優れたオフセット印刷用ダイレクト感熱平版印刷原版およびその製版方法に関する。

〈背景技術〉

コンピュータの普及につれ、版材構成とともに種々の平版の製版方法が提案されている。実用面からは、版下からポジ若しくはネガフィルムを作成して平版印刷原版に焼き付ける方法が一般に行われているが、該フィルムを介することなく版下から直接製版する電子写真版や銀塩写真版、あるいは、電子組版、DTP（デスクトップ・パブリッシングメント）で編集・作成された印刷画像情報を可視画像化することなく直接版材にレーザー若しくはサーマルヘッドで印字し製版できる所謂コンピュータ・ツー・プレート（CTP）タイプの平版材が登場するにいたっている。これらはまだ実用化されていないが、特にCTPタイプの版材は製版工程の合理化と短縮化、材料費節減が可能となることからCTS化が完了した新聞製作等の分野で大いに期待されている。

かかるCTP版材としては、感光性タイプ、感熱性タイプあるいは電気エネルギーで製版するタイプの版材が知られている。感光性タイプあるいは電気エネルギーで製版する版材は、版価格が従来のPS版に比べ割高となるばかりでなく、その製造装置も大型かつ高価であるため、これらの版材および製版工程は実用化には至っていない。さらに、これらは現像液の廃棄処理の問題も有する。

感熱性タイプの版材は、社内印刷を始めとする軽印刷用途に幾つか開発されている。特開昭63-64747号公報、特開平1-113290号公報等には、支持体上に設けられた感熱層に分散させた熱溶融樹脂および熱可塑性樹脂を熱印字により溶融し、加熱部を親水性から親油性に変化させる版材が、米国特許公報4、034、183号、同4、063、949号には、支持体上に設けられた親水性ポリマーをレーザー照射し親水性基を無くし親油性に転換させる版材が各々開示されている。しかし、これらの版材は、版表面に存在する熱溶融物質によるインキの受容により非画像部が汚れたり、耐刷性が不十分であったり、また、版材設計の自由度が低いという問題があった。特開平3-108588号公報、特開平5-8575号公報には、マイクロカプセル化された熱溶融物質と結着性樹脂とからなる感熱記録層を支持体に設け、加熱部を親油性に変化させる版材が開示されている。しかし、マイクロカプセル化された熱溶融物質はいずれも反応性を有せず、耐刷性において満足のいくものではなかった。一方、特開昭62-164596号公報、同62-164049号公報には、親水性表面を有する支持体上に活性水素含有バインダーポリマーと共にブロックイソシアネートとからなる記録層を設けた平版印刷原版及びその方法が開示されている。しかし、この版材は、印字後、非印字部分を除去する現像工程が必要である。

さらに、ダイレクト型平版印刷材料の一つに、親水層の表面に画像部をインキジェットやトナー転写等の外的手段で形成する直描型平版印刷材料がある。特開昭62-1587号公報には、マイクロカプセル化した非反応性の熱溶融性物質を塗布し、加熱印字によりトナー受理層を形成する版材が開示されている。しかし、形成されたトナー受理層に親油性のトナー等を固着して初めて印刷版となる

ものであり、印字後、画像部が形成されるのではない。

このように従来の感熱性平版印刷用の版材は、耐刷力に乏しいか親油性に乏しいため、軽印刷などの用途に限られていた。また、その製版工程において現像工程を要するものもあった。

以上の通り、先行する技術は、版性能、製版装置、製版作業性、あるいは版材や製版、装置のコストの点で商業レベルでの実施に問題があった。本発明は、従来のダイレクト型オフセット版材の上記問題点を解決することを目的とするものである。即ち、本発明の目的は、高耐刷性、高寸法精度の平版印刷版が得られ、かつ、地汚れない鮮明な画像の印刷物が得られる平版印刷原版を低価格で供給することである。さらに別の目的は、製版工程において、現像液などの廃棄物処理の必要な現像工程がなく、専用の大掛りかつ高価な製版装置を用いなくとも製版できる平版印刷原版およびその製版方法を提供することである。

〈発明の開示〉

本発明は、熱により画像部に転換するマイクロカプセル化された親油性成分と親水性バインダーポリマーとを含有する親水層と支持体とから構成される感熱平版印刷原版であって、該親水性バインダーポリマーは三次元架橋されており、かつ、該マイクロカプセル中の親油性成分とカプセルの破壊後化学結合する官能基を有しており、該マイクロカプセル中の親油性成分はカプセルの破壊後該親水性バインダーポリマーと化学結合する官能基を有している感熱平版印刷原版に係わる。

また、本発明は、熱により画像部に転換するマイクロカプセル化された親油性成分と親水性バインダーポリマーとを含有する親水層と支持体とから構成される感熱平版印刷材料であって、該親水性バ

インダーポリマーは、三次元架橋しうる官能基と該マイクロカプセル中の親油性成分とカプセルの破壊後化学結合する官能基を有しており、該マイクロカプセル中の親油性成分はカプセルの破壊後該親水性バインダーポリマーと化学結合する官能基を有している感熱平版印刷材料に係わる。

さらに、本発明は上記の感熱平版印刷原版および感熱平版印刷材料の製版方法ならびにそれらから得られる印刷版に係わる。

本発明の平版印刷原版において、三次元架橋構造を有する親水性バインダーポリマーからなる親水層は、インキを撥き、非画像部の主成分を構成する。三次元架橋構造とすることで、親水層は、湿し水で膨潤することなく、支持体との接着強度や親水層の機械的物性を維持し、高い耐刷性を示す。

親水性バインダーポリマーの三次元架橋構造は、印字と同時或いは印字後に形成されてもよい。製版前に親水性バインダーポリマーが三次元架橋構造をとっていないものも、本発明でいう平版印刷材料として用いることができる。取扱い時の傷付け防止、およびサーマルヘッドで印字する場合、熱溶融した親水層成分がサーマルヘッドへ付着するのを防止する観点からは、製版前に三次元架橋構造を形成し終えている方が好ましい。

本発明でいう三次元架橋構造を有する親水性バインダーポリマーとは、ポリ(メタ)アクリレート系、ポリオキシアルキレン系、ポリウレタン系、エポキシ開環付加重合系、ポリ(メタ)アクリル酸系、ポリ(メタ)アクリルアミド系、ポリエステル系、ポリアミド系、ポリアミン系、ポリビニル系、多糖類系あるいはそれらの複合系等の、側鎖にカルボキシル基、リン酸基、スルホン酸基、アミノ基もしくはそれらの塩、水酸基、アミド基、ポリオキシエチレン基等の親水性官能基を一種類以上かつ複数個含有する炭素-炭素結合

から構成される網目化されたポリマー、酸素、窒素、硫黄、リンからなるヘテロ原子の少なくとも一種以上で連結された炭素原子もしくは炭素-炭素結合から構成される網目化されたポリマー、またはその側鎖にカルボキシル基、リン酸基、スルホン酸基、アミノ基もしくはそれらの塩、水酸基、アミド基、ポリオキシエチレン基等の親水性官能基を一種類以上かつ複数個含有する網目化されたポリマーである。

中でも、側鎖に水酸基、カルボキシル基もしくはそのアルカリ金属塩、スルホン酸基もしくはそのアミン塩、アルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩、アミノ基もしくはそのハロゲン化水素酸塩、アミド基のいずれかをあるいはこれらを組み合わせたセグメントを繰り返し有する親水性バインダーポリマー、さらにこれらの親水性官能基と主鎖セグメントの一部にポリオキシエチレン基を有するものは親水性が高く好ましい。これらに加えて親水性バインダーポリマーの主鎖もしくは側鎖にウレタン結合もしくはウレア結合を有するものは、親水性のみならず非画像部の耐刷性も向上するのでさらに好ましい。

上記の親水性官能基のポリマー中の割合は、前述の主鎖セグメントの種類と使用する親水性官能基の種類により、それぞれの試料について次に記載する方法で実験的に適宜求めていけばよい。すなわち、本発明の親水性バインダーポリマーの親水性は、支持体上に架橋した親水性バインダーポリマーを実施例に記載する印刷試験を行い、印刷用紙へのインキの付着の有無、あるいは、印刷前後の非画像部の用紙の反射濃度差（例えば、大日本スクリーン製造(株)製、反射濃度計DM400）で評価するか、水-ケロシンを用いた水中油滴法接触角測定法（例えば、協和界面科学製接触角計、型式CA-A）でケロシンが試料に付着するか否かで評価する。前者の方法で

評価する場合、肉眼で観察し、インキ汚れが認められなければ可、認められれば不可とするか、印刷前後の非画像部の用紙の反射濃度差が0.02以下を可、0.02を越える場合を不可とする。後者の方法で評価する場合、新聞印刷のように低粘度インキを使用する印刷版向けには、試料の該接触角が約150度より大きいことが必要であり、さらには160度以上が好ましい。印刷前に練ってから使用する高粘度インキを使用する印刷版向けには、約135度より大きいことが必要である。

本発明の親水性バインダーポリマーは必要に応じ、後述する種々のその他の成分を含んでよい。

本発明の三次元架橋された親水性バインダーポリマーの具体例を以下に例示する。

親水性バインダーポリマーとして、(メタ)アクリル酸もしくはそのアルカリ金属塩およびアミン塩、イタコン酸もしくはそのアルカリ金属塩およびアミン塩、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、N-モノメチロール(メタ)アクリルアミド、N-ジメチロール(メタ)アクリルアミド、アリルアミンもしくはそのハロゲン化水素酸塩、3-ビニルプロピオン酸もしくはそのアルカリ金属塩およびアミン塩、ビニルスルホン酸もしくはそのアルカリ金属塩およびアミン塩、2-スルホエチル(メタ)アクリレート、ポリオキシエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、アシッドホスホオキシポリオキシエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、アリルアミンもしくはそのハロゲン化水素酸塩等の、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、アミノ基もしくはそれらの塩、水酸基、アミド基およびエーテル基などの親水性基を有する親水性モノマーから選ばれる少なくとも一種を用いて

親水性ホモもしくはコポリマーを合成する。

カルボキシル基、アミノ基もしくはそれらの塩、水酸基およびエポキシ基などの官能基を有する親水性バインダーポリマーは、これらの官能基を利用し、ビニル基、アリル基、(メタ)アクリル基等のエチレン付加重合性不飽和基或いはシンナモイル基、シンナミリデン基、シアノシンナミリデン基、*p*-フェニレンジアクリレート基等の環形成基を導入した不飽和基含有ポリマーを得る。これに、必要により、該不飽和基と共重合し得る単官能、多官能モノマーと後述の重合開始剤と後述の他の成分とを加え、適当な溶媒に溶解し、ドーブを調整する。これを支持体上に塗布し乾燥後或いは乾燥を兼ねて反応させ三次元架橋させる。

水酸基、アミノ基およびカルボキシル基などの活性水素を含有する親水性バインダーポリマーは、イソシアネート化合物あるいはブロックポリイソシアネート化合物および後述の他の成分と共に上記の活性水素非含有溶剤中に添加しドーブを調合し支持体に塗布し乾燥後或いは乾燥を兼ねて反応させ三次元架橋させる。

親水性バインダーポリマーの共重合成分としてグリシジル(メタ)アクリレートなどのグリシジル基、(メタ)アクリル酸などのカルボキシル基あるいはアミノ基を有するモノマーを用いることができる。グリシジル基を有する親水性バインダーポリマーは、架橋剤として、1, 2-エタンジカルボン酸、アジピン酸などの α , ω -アルカン若しくはアルケンジカルボン酸、1, 2, 3-プロパントリカルボン酸、トリメリット酸等のポリカルボン酸、1, 2-エタンジアミン、ジエチレンジアミン、ジエチレントリアミン、 α , ω -ビス-(3-アミノプロピル)-ポリエチレングリコールエーテル等のポリアミン化合物、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、テトラエチレングリコール等のオリ

ゴアルキレンまたはポリアルキレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリストール、ソルビトール等のポリヒドロキシ化合物を用い、これらとの開環反応を利用して三次元架橋出来る。カルボキシル基またはアミノ基を有する親水性バインダーポリマーは、架橋剤として、エチレンまたはプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレンまたはポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル等のポリエポキシ化合物を用いたエポキシ開環反応等を利用して三次元架橋することができる。

親水性バインダーポリマーが、セルロース誘導体などの多糖類、ポリビニルアルコールもしくはその部分鹼化物、グリシドールホモもしくはコポリマー、あるいはこれらをベースとした場合は、これらが含有する水酸基を利用し、前述の架橋反応し得る官能基を導入し、前述の方法により三次元架橋できる。

ポリオキシエチレングリコール等の水酸基をポリマー末端に有するポリオールまたはアミノ基をポリマー末端に有するポリアミンと2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等のポリイソシアネートとから合成した親水性ポリウレタン前駆体に、エチレン付加重合性不飽和基または環形成基を導入して親水性バインダーポリマーとし、前述の方法で三次元架橋できる。上記合成された親水性ポリウレタン前駆体が、イソシアネート基末端を有する場合は、グリセロールモノ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、N-モノメチロール(メタ)アク

リルアミド、N-ジメチロール（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリル酸、桂皮酸および桂皮アルコール等の活性水素を有する化合物と反応させる。親水性ポリウレタン前駆体が水酸基あるいはアミノ基末端を有する場合は、（メタ）アクリル酸、グリシジル（メタ）アクリレートおよび2-イソシアネートエチル（メタ）アクリレートなどと反応させる。

親水性バインダーポリマーが、多塩基酸とポリオール、多塩基酸とポリアミンとから形成されるポリマーの場合は、それらを支持体に塗布後、加熱により三次元架橋化させる。親水性バインダーポリマーが、カゼイン、グルー、ゼラチン等の場合は、それらの水溶性コロイド形成化合物を加熱により三次元架橋させて網目構造を形成してもよい。

さらに、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートおよびビニルアルコールなどの水酸基含有モノマー、アリルアミンから合成したホモもしくはコポリマー、部分鹼化ポリビニルアルコール、セルロース誘導体などの多糖類、グリシドールホモもしくはコポリマー等の、水酸基やアミノ基を含有する親水性ポリマーと一分子中に二個以上の酸無水基を有する多塩基酸無水物とを反応させ、三次元架橋した親水性バインダーポリマーを形成することもできる。この反応で用いる多塩基酸無水物としては、エチレングリコール ビスアンヒドロ トリメリテート、グリセロール トリス アンヒドロ トリメリテート、1, 3, 3 a, 4, 5, 9 b ヘキサヒドロ-5-(テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1, 2-C]フラン-1, 3-ジオン、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカル酸二無水物、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸二無水物等を例示できる。

親水性バインダーポリマーが、末端にイソシアネート基を有する

- 1 0 -

ポリウレタンとポリアミンまたはポリオール等の活性水素含有化合物とから形成される場合には、それらの化合物と後述の他の成分とを溶剤中に溶解もしくは分散させ支持体に塗布して溶剤を除去した後、マイクロカプセルが破壊しない温度でキュアリングし三次元架橋させることもできる。この場合、親水性はポリウレタンもしくは活性水素含有化合物のいずれかもしくは両方のセグメント、または側鎖に親水性官能基を導入することにより付与すればよい。親水性を発現するセグメント、官能基としては上記記載の中から適宜選択すればよい。

本発明において用いられるポリイソシアネート化合物としては、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、トリジンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、ビスクロヘプタントリイソシアネート等が例示できる。

塗布工程前後のハンドリング時、イソシアネート基が変化するのを防ぐことを目的に、イソシアネート基を公知の方法でブロック化（マスク化）しておくのが好ましい場合もある。たとえば、岩田敬治著「プラスチック材料講座②ポリウレタン樹脂」日刊工業新聞社刊（1974）、頁51-52、岩田敬治著「ポリウレタン樹脂ハンドブック」日刊工業新聞社刊（1987）、頁98、419、423、499、等に記載された方法に従い、酸性亜硫酸ナトリウム、芳香族2級アミン、3級アルコール、アミド、フェノール、ラクタム、複素環化合物、ケトオキシム等を使用し、ブロック化することができる。中でも、イソシアネート再生温度が低く、親水性のもの、

- 1 1 -

例えば酸性亜硫酸ナトリウムが好ましい。

前述の非ブロック化或いはブロック化ポリイソシアネートの何れかに付加重合性不飽和基を導入し、架橋の強化や親油性成分との反応に利用してもよい。

本発明の親水性バインダーポリマーの架橋度、すなわち、架橋間平均分子量は、使用するセグメントの種類、会合性官能基の種類と量等により異なるが、要求される耐刷性に応じ決めていけばよい。通常、架橋間平均分子量は、500～5万の範囲で設定される。500より小さいとかえって脆くなる傾向があり、耐刷性が損なわれ、5万を超えると湿し水で膨潤し、耐刷性が損なわれる場合もある。耐刷性および親水性の両者のバランスを考慮すると、800～3万程度が好ましく、さらには、1000～1万程度が好ましい。

以上述べた中で、親水性バインダーポリマーが（メタ）アクリル酸もしくはそのアルカリ金属塩およびアミン塩、イタコン酸もしくはそのアルカリ金属塩およびアミン酸塩、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリルアミド、N-モノメチロール（メタ）アクリルアミド、N-ジメチロール（メタ）アクリルアミド、アリルアミンもしくはそのハロゲン化水素酸塩、3-ビニルプロピオン酸もしくはそのアルカリ金属塩およびアミン塩、ビニルスルホン酸もしくはそのアルカリ金属塩およびアミン塩、2-スルホエチレン（メタ）アクリレート、ポリオキシエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、アシッドホスホオキシポリオキシエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、アリルアミンもしくはそのハロゲン化水素酸塩等の、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸、アミノ基もしくはそれらの塩、水酸基、アミド基およびエーテル基などの親水性基を有する親水性モノマーから選ばれる少なくとも一種

を用いて合成した親水性ホモもしくはコポリマー、あるいは、ポリオキシメチレングリコールまたはポリオキシエチレングリコールから構成された親水性バインダーポリマーを上述の方法で三次元架橋したものが好ましい。

本発明の親水性バインダーポリマーは、下記の単官能モノマー、多官能モノマーを併用させてもよい。具体的には、山下晋三、金子東助編「架橋剤ハンドブック」大成社刊（１９８１）、加藤清視著「紫外線硬化システム」総合技術センター刊（１９８９）、加藤清視編「UV・EB硬化ハンドブック（原料編）」高分子刊行会（１９８５）、赤松清監修「新・感光性樹脂の実際技術」シーエムシー、頁１０２－１４５、（１９８７）等に記載されているN，N'-メチレンビスアクリルアミド、（メタ）アクリロイルモルホリン、ビニルピリジン、N-メチル（メタ）アクリルアミド、N，N-ジメチル（メタ）アクリルアミド、N，N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、N，N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N，N-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N，N-ジメチルアミノネオペンチル（メタ）アクリレート、N-ビニル-2-ピロリドン、ダイアセトンアクリルアミド、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、パラスチレンスルホン酸もしくはその塩、メトキシトリエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシテトラエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート（PEGの数平均分子量４００）、メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート（PEGの数平均分子量１０００）、ブトキシエチル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、フェノキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ノニルフェノキ

シエチル（メタ）アクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート（PEGの数平均分子量400）、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート（PEGの数平均分子量600）、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート（PEGの数平均分子量1000）、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート（PPG数平均分子量400）、2, 2-ビス[4-（メタクリロキシエトキシ）フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-（メタクリロキシ・ジエトキシ）フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-（メタクリロキシ・ポリエトキシ）フェニル]プロパンまたはそのアクリレート体、 β -（メタ）アクリロイルオキシエチルハイドロジェンフタレート、 β -（メタ）アクリロイルオキシエチハドロジェンサクシネート、ポリエチレンまたはポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、1, 3-ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、テトラメチロールメタントリ（メタ）アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、トリデシル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、テトラフルフリル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、モノ（2-アクリロイルオキシエチル）アシッドホスフェートまたはそのメタクリル体、グリセリンモノまたはジ（メタ）アクリレート、トリス（2-アクリロキシエチル）イソシアヌレートまたはそのメタクリル体、N-フ

ェニルマレイミド、N-（メタ）アクリルオキシコハク酸イミド、N-ビニルカルバゾール、ジビニルエチレン尿素、ジビニルプロピレン尿素等がある。

親水性バインダーポリマーの三次元架橋反応をエチレン付加重合性不飽和基を用いて行うときは、公知の光重合開始剤もしくは熱重合開始剤を用いることが反応効率上好ましい。

本発明で用いられる光重合開始剤としては、ベンゾイン、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾフェノン、ミヒラーケトン、キサントン、チオキサントン、クロロキサントン、アセトフェノン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、ベンジル、2, 2-ジメチル-2-ヒドロキシアセトフェノン、（2-アクリロイルオキシエチル）（4-ベンゾイルベンジル）ジメチル臭化アンモニウム、（4-ベンゾイルベンジル）塩化トリメチルアンモニウム、2-（3-ジメチルアミノ-2-ヒドロキシプロポキシ）-3, 4-ジメチル-9H-チオキサントン-9-オン メソクロライド、1-フェニル-1, 2-プロパンジオン-2-（O-ベンゾイル）オキシム、チオフェノール、2-ベンゾチアゾールチオール、2-ベンゾオキサゾールチオール、2-ベンズイミダゾールチオール、ジフェニルスルフィド、デシルフェニルスルフィド、ジ-n-ブチルジスルフィド、ジベンジルスルフィド、ジベンゾイルジスルフィド、ジアセチルジスルフィド、ジボルニルジスルフィドジメトキシキサントゲンジスルフィド、テトラメチルチウラムモノスルフィド、テトラメチルチウラムテトラスルフィド、ベンジルジメチルジチオカーバメイトキノキサリン、1, 3-ジオキサラン、N-ラウリルピリジニウム等が例示できる。これらの中から、製造工程で用いる光源の波長領域に吸収を持ち、ドープを調合する際使用する溶媒に溶解若しくは分散するものを適

宜選択すればよい。通常、使用する溶媒に溶解するものが反応効率が高く好ましい。

本発明で用いられる光カチオン重合開始剤としては、芳香族ジアゾニウム塩、芳香族ヨードニウム塩、芳香族スルホニウム塩等がある。この開始剤を用いるときは、架橋反応種としてエポキシ基も併用できる。この場合、前述のエポキシ基含有化合物を架橋剤もしくは、親水性バインダーポリマーとして用いるか、親水性バインダーポリマーにエポキシ基を導入すればよい。

光二量化反応により三次元架橋させる場合は、2-ニトロフルオレン、5-ニトロアセナフテン等、該反応に一般的によく知られた各種増感剤も使用できる。

上記以外にも、徳丸克巳他著「増感剤」、2章、4章、講談社刊（1987）、加藤清視著「紫外線硬化システム」総合技術センター刊、頁62-147（1989）、ファインケミカル、Vol. 20 No. 4、16（1991）に記載されている公知の重合開始剤も使用できる。

上記重合開始剤の添加量は、ドープ中の溶媒を除いた有効成分に対し、0.01%～20重量%の範囲で使用できる。0.01重量%より少ないと開始剤の効果が発揮されず、20%重量より多いと、活性光線の開始剤による自己吸収のため内部への光の到達が不良となり所望する耐刷力を発揮することができなくなることがある。実用的には0.1～10重量%の範囲で開始剤の効果と非画像部の地汚れとのバランスで組成に応じて決定するのが好ましい。

照射光源としては、メタルハライドランプ、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、ケミカルランプ等公知のものが使用できる。照射光源からの熱がカプセル破壊の恐れがある場合、冷却しながら照射する必要がある。

本発明で用いられる熱重合開始剤としては、過酸化ベンゾイル、2, 2-アゾビスイソブチルニトリル、過硫酸塩-亜硫酸水素ナトリウム等の過酸化物、アゾ化合物、レドックス開始剤といった公知のものが使用できる。使用に際しては、マイクロカプセルを破壊する温度より低温で反応させなければならない。熱重合開始剤の使用量は、ドープ溶媒を除いた成分に対し、0.01~10重量%の範囲がよい。0.01重量%より少ないと硬化時間が長くなりすぎ、10重量%より多いとドープ調合中に生じる熱重合開始剤の分解によりゲル化が起こることがある。効果と取扱い性を考慮すると、好ましくは、0.1~5重量%である。

本発明の親水性バインダーポリマーは、マイクロカプセル中の親油性成分と化学結合する官能基を有している必要がある。両者が化学結合することによって、高い耐刷性が得られる。マイクロカプセル中の親油性成分と三次元架橋された親水性バインダーポリマーとを反応させるためには、後述する親油性成分の反応性官能基に合わせそれと反応する官能基を有するモノマーを用いて親水性バインダーポリマーを合成することにより、目的の官能基をポリマー中に導入するか、ポリマー合成後導入すればよい。親水性バインダーポリマーと親油性成分との反応は、反応速度の速い反応、例えば、水酸基もしくはカルボキシル基、あるいはアミノ基を有する親水性バインダーポリマーとイソシアネート基を有する親油性成分とのウレタン化反応、あるいは尿素化反応、水酸基、カルボキシル基またはアミノ基を有する親水性バインダーポリマーとエポキシ基を有する親水性成分との反応、あるいは不飽和基の付加重合反応が好ましい。酸無水基を有する親水性バインダーポリマーと水酸基、アミノ基またはイミノ基を有する親油性成分との開環付加反応や不飽和基とチオールとの付加反応でもよい。耐刷性を向上させるためには、前記

化学結合が三次元架橋構造をとることが好ましい。

本発明の親油性成分は、上記親水性バインダーポリマーと反応する官能基を有し、熱印字によりカプセル外に出現し親水性バインダーポリマーと速やかに反応し化学結合されたインキを受容する画像部を形成する。耐刷性を向上させるためには、親油性成分自身も架橋構造をとることが好ましい。

本発明の親油性成分としては、例えばフェニルイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、3, 3'-ジメチルビフェニル-4, 4'-ジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、トリジンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、ビスクロヘプタントリイソシアネート、トリデンジイソシアネート、ポリメチレン ポリフェニルイソシアネート、ポリメリック ポリイソシアネート等のイソシアネート；トリメチロールプロパンと1, 6-ヘキサンジイソシアネートあるいは2, 4-トリレンジイソシアネートといった上記ジイソシアネートとの1対3モル付加体等のポリイソシアネート、2-イソシアナトエチル（メタ）アクリレートのオリゴマーまたはポリマーなどのイソシアネート化合物；N, N'-メチレンビスアクリルアミド、（メタ）アクリロイルモルホリン、ビニルピリジン、N-メチル（メタ）アクリルアミド、N, N'-ジメチル（メタ）アクリルアミド、N, N'-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、N, N'-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N, N'-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N, N'-ジメチルアミノネオペンチル（メタ）アクリレート、N-ビニル-2

ピロリドン、ダイアセトンアクリルアミド、N-メチロール（メタ）アクリルミド、パラスチレンスルホン酸もしくはその塩、メトキシトリエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシテトラエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート（PEGの数平均分子量400）、メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート（PEGの数平均分子量1000）、ブトキシエチル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、フェノキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、フェノキシエチレングリコール（メタ）アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ノニルフェノキシエチル（メタ）アクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート（PEGの数平均分子量400）、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート（PEGの数平均分子量600）、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート（PEGの数平均分子量1000）、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート（PPG数平均分子量400）、2, 2-ビス[4-（メタクリロキシエトキシ）フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-（メタクリロキシ・ジエトキシ）フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-（メタクリロキシ・ポリエトキシ）フェニル]プロパンまたはそのアクリレート体、 β -（メタ）アクリロイルオキシエチルヒドロジェンフタレート、 β -（メタ）アクリロイルオキシエチルヒドロジェンサクシネート、ポリエチレンまたはポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、1, 3-ブチレングリ

コールジ（メタ）アクリレート、1，6－ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、テトラメチロールメタントリ（メタ）アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、トリデシル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、テトラフルフリル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、モノ（2－アクリロイルオキシエチル）アシッドホスフェートまたはそのメタクリル体、グリセリンモノまたはジ（メタ）アクリレート、トリス（2－アクリロキシエチル）イソシアヌレートまたはそのメタクリル体、2－イソシアナトエチル（メタ）アクリレート等の多官能（メタ）アクリルモノマー類あるいはこれらと単官能（メタ）アクリレートとの組合せ、さらには前述の親水性基を含有する（メタ）アクリレートモノマーとの組合せ；N－フェニルマレイミド、N－（メタ）アクリルオキシコハク酸イミド、N－ビニルカルバゾール、ジビニルエチレン尿素、ジビニルプロピレン尿素、トリアリルイソシアヌレート等の多官能アリル化合物或いはこれらと単官能アリル化合物との組合せ；さらには、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、ビニル基、チオール基、エポキシ基等の反応性基をポリマー分子両末端に含有する1，2－ポリブタジエン、1，4－ポリブタジエン、水添加1，2－ポリブタジエン、イソプレン等の液状ゴム；ウレタン（メタ）アクリレート等の各種テレキーク性ポリマー；炭素－炭素不飽和基、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、エポキシ基含有反応性ワックス；プロピレングリコールジグリシジルエーテル、トリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、

- 2 0 -

ポリプロピレングリコール ジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコール ジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパン トリグリシジルエーテル、水添ビスフェノール A ジグリシジルエーテル等の多官能エポキシ化合物等が使用できる。さらには、既存の P S 版の画像成分として使用されている架橋前の公知の、(メタ)アクリルコポリマーやウレタンアクリレート、ジアゾ樹脂も使用出来る。

親油性成分は、室温で固体状、液体状何れでもよい。室温で固体のポリイソシアネート化合物として、例えば、トリデンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、ポリメチレン ポリフェニルイソシアネート、ポリメリック ポリイソシアネート等がある。

親油性成分中に含まれるエチレン付加重合性モノマー、オリゴマーの二重結合反応を利用して、親油性成分と親水性バインダーポリマーとを化学反応させるか、あるいは親油性成分自身を反応させる場合は、以下の熱重合開始剤を用いることができる。熱重合開始剤は、50℃以下で貯蔵しても安定であるものが好ましく、60℃以下で安定であれば、さらに好ましい。たとえば、メチルエチルケトンパーオキサイド、シクロヘキサノンパーオキサイド、n-ブチル 4, 4'-ビス(t-ブチルパーオキシ)バレレート、1, 1'-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロドデカン、2, 2'-ビス(t-ブチルパーオキシ)ブタン、クメンハイドロパーオキサイド、p-メンタンハイドロパーオキサイド、ジ-t-ブチルパーオキサイド、t-ブチルクミルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、t-ブチルパーオキシラウレート、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、t-ヘキシルパーオキシベンゾエート、t-ブチルパーオキシベンゾエート、t-ブチルパーオキシアセテートなどの

過酸化物が挙げられる。熱重合開始剤添加の方法としては、これらをマイクロカプセル化して親油性成分のマイクロカプセル中にカプセル—イン—カプセルの形で用いても良く、親水層にそのまま分散させてもよい。親油性成分の硬化は、重合反応だけでなく、親油性成分と親水性バインダーポリマーとの化学結合の際の反応を利用することもできる。

画像部の耐刷性向上の観点から、本発明の画像部は、ウレタン若しくはウレア構造を有するのが好ましい。親油性成分を印字による熱反応でウレタン若しくはウレア構造に変えるか、親油性成分若しくは親水性バインダーポリマーのセグメントにあらかじめウレタンもしくはウレア構造を導入するか、何れかの方法で実施できる。

親油性成分のカプセル化は、例えば経営開発センター経営教育部編「マイクロカプセル化の新技术とその用途開発・応用実例」経営開発センター出版部刊（1978）記載の公知の方法に従う。たとえば、互いに溶解しあわない二つの液体の界面で、予め各々の液体に添加してあるリアクタントを重縮合させ、両溶媒に不要なポリマー膜を形成させ、カプセル膜を作る界面重合法、芯物質の内側または外側のどちらか一方のみからリアクタントを供給し、芯物質の周囲にポリマー壁を形成させる *i n - s i t u* 法、親水性ポリマー溶液中に分散させた疎水性物質の表面に、親水性ポリマーを相分離させ、カプセル膜を作るコンプレックスコアセルベート法、有機溶液系からの相分離法等により行うことができる。中でも、界面重合法、*i n - s i t u* 法が比較的多くの芯物質のカプセル化が行いやすく好ましい。親油性成分とは異なる材料でカプセル化してもよい。本発明でいうカプセル化は、室温で固体のポリイソシアネート化合物を微粉末化し微粒子表面を前記ブロック化剤でブロック化することにより周囲の活性水素と室温で反応出来ないようにする方法も含む。

何れにしろ印字の際の熱でカプセル内の親油性成分がカプセル外に放出され、最初のカプセルの形態が破壊されることが必要である。例えば、カプセル壁の膨張、圧縮、溶融、化学分解により、親油成分が放出されたり、カプセルの該壁材が膨張することにより密度が低下し親油性成分が壁材層を透過して放出される場合等がある。

カプセル外殻表面は、マイクロカプセルが親水層に含有された状態で印刷した際に、非画像部の地汚れが発生しなければ特に限定されるものではないが、親水性であることが好ましい。マイクロカプセルのサイズは、平均 $10\ \mu\text{m}$ 以下、高解像力の用途には平均 $5\ \mu\text{m}$ 以下が好ましい。カプセル全体に対する親油性成分の割合が低すぎると画像形成効率が低下するので平均 $0.01\ \mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。

マイクロカプセル化された親油性成分の使用量は印刷用途毎の必要とされる耐刷性に応じて決めればよい。通常は、マイクロカプセル／親水性バインダーポリマー重量比率が $1/20 \sim 10/1$ の範囲、さらには感度、耐刷性の観点からは、 $1/15 \sim 5/1$ の範囲で使用するのが好ましい。

本発明の親水層には、他の成分として、カプセルの熱破壊促進、親油性成分と該成分と反応する官能基を有する反応物質との反応促進、親油性成分と親水性バインダーポリマーとの反応促進を目的としてさらに、増感剤を添加することが出来る。添加により、印字感度の高感度化、耐刷性の向上および高速製版が可能となる。かかる増感剤として、例えばニトロセルロース等の自己酸化性物質、置換されたシクロプロパン、キュバン等高歪み化合物がある。親油性成分の重合反応触媒も増感剤として使用できる。例えば、親油性成分の反応がイソシアネート基の反応であれば、ジブチルチンジラウレート、塩化第二スズ、アミン化合物等のウレタン化触媒、エポキシ

基の開環反応であれば第四級アンモニウム塩等の開環触媒が例示出来る。増感剤は、ドープ調合時に添加する方法、親油性成分のマイクロカプセル化の際に同時に包含させる方法、あるいは支持体と親水層の中間にバインダー樹脂と一緒に設ける方法がある。その使用量は用いる増感剤の効果、非画像部の耐刷性、といった観点から決めればよい。

レーザー印字の場合、用いるレーザーの発光波長領域に吸収帯を有する光-熱変換物質をさらに使用することも出来る。かかる物質としては、例えば、松岡 賢著「J O E M ハンドブック2 アブソープション スペクトル オブ ダイズ フォー ダイオード レイザーズ」ぶんしん出版(1990)、シーエムシー編集部「90年代 機能性色素の開発と市場動向」シーエムシー(1990)第2章2.3に記載されているポリメチン系色素(シアニン色素)、フタロシアニン系色素、ジチオール金属錯塩系色素、ナフトキノン、アントラキノン系色素、トリフェニルメタン系色素、アミニウム、ジインモニウム系色素、アゾ系分散染料、インドアニリン金属錯体色素、分子間型CT色素等の染料、顔料および色素がある。具体的には、N-[4-[5-(4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル)-2,4-ペンタジエニリデン]-3-メチル-2,5-シクロヘキサジエン-1-イリデン]-N,N-ジメチルアンモニウムアセテート、N-[4-[5-(4-ジメチルアミノフェニル)-3-フェニル-2-ペンテン-4-イン-1-イリデン]-2,5-シクロヘキサジエン-1-イリデン]-N,N-ジメチルアンモニウム パークロレート、N,N-ビス(4-ジブチルアミノフェニル)-N-[4-[N,N-ビス(4-ジブチルアミノフェニル)アミノ]フェニル]-アミニウム ヘキサフルオロアンチモネート、5-アミノ-2,3-ジシアノ-8-(4-エトキシフェニル)

ルアミノ) - 1, 4 - ナフトキノン、N' - シアノ - N - (4 - ジエチルアミノ - 2 - メチルフェニル) - 1, 4 - ナフトキノンジイミン、4, 11 - ジアミノ - 2 - (3 - メトキシブチル) - 1 - オキソ - 3 - チオキソピロロ [3, 4 - b] アントラセン - 5, 10 - ジオン、5, 16 (5 H, 16 H) - ジアザ - 2 - ブチルアミノ - 10, 11 - ジチアジナフト [2, 3 - a : 2' 3' - c] - ナフタレン - 1, 4 - ジオン、ビス (ジクロロベンゼン - 1, 2 - ジチオール) ニッケル (2 : 1) テトラブチルアンモニウム、テトラクロロフタロシアニン アルミニウムクロライド、ポリビニルカルバゾール - 2, 3 - ジシアノ - 5 - ニトロ - 1, 4 - ナフトキノン錯体等が例示出来る。

マイクロカプセルの熱破壊を促進する目的で、親油性成分と共に加熱されると気化または体積膨張しやすい物質をカプセル中に親油性成分と共に入れることができる。例えば、シクロヘキサン、ジイソプロピルエーテル、エチルアセテート、エチルメチルケトン、テトラヒドロフラン、t - ブタノール、イソプロパノール、1, 1, 1 - トリクロロエタンといった沸点が室温より十分高く、60 ~ 100 °C 付近の炭化水素、ハロゲン化炭化水素、アルコール、エーテル、エステル、ケトン化合物がある。

印字部のみが発色する公知の感熱色素を親油性成分と併用し、印字部の可視化を計ると検版を行ないやすいので好ましい。例えば、3 - ジエチルアミノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオランとビスフェノール A などのロイコ染料および粉碎した顕色剤の組合せ等がある。大河原信他編「色素ハンドブック」講談社刊 (1986) 等の成書に開示されている感熱色素が使用できる。

親水性バインダーポリマーとは別に、親油性成分の架橋度を高めるために親油性成分と反応する官能基を有する反応性物質を用いる

ことができる。その添加量は、親水性バインダーポリマーの撥インキ性、親水性の程度に従い、地汚れを引き起こさない程度の量とする。かかる反応性物質として、例えば、親油性成分の架橋反応がウレタン生成なら水酸基、アミノ基、カルボキシル基を複数個有する化合物、例えばポリビニルアルコール、ポリアミン、ポリアクリル酸、トリメチロールプロパン等が例示できる。

親水性の調整を目的として、使用する親水性バインダーポリマーおよび親油性成分と反応しない非反応性親水性ポリマーを耐刷性を損なわない範囲で親水層に添加してもよい。

サーマルヘッドで印字する場合、加熱により生ずる溶融物がサーマルヘッドに付着するのを防止する目的で溶融物の吸収剤として、炭酸カルシウム、シリカ、酸化亜鉛、酸化チタン、カオリン、焼成カオリン、加水ハロイサイト、アルミナゾル、ケイソウ土、タルク等公知の化合物を添加することが出来る。

さらに、版の滑り性向上、版と版とを重ねたときの密着防止を兼ね、ステアリン酸、ミリスチン酸、ジラウリルチオジプロピオネート、ステアリン酸アミド、ステアリン酸亜鉛等の常温固体の滑剤を親水層に少量添加することが出来る。

本発明に使用される支持体は、印刷分野に要求される性能とコストを勘案して公知の材料から選択すればよい。多色刷りといった高寸法精度が要求される場合、版胴への装着方式が金属支持体に合わせて出来上がっている印刷機で用いる場合には、アルミニウム、スチール製等の金属支持体が好ましい。多色印刷せず高耐刷性が要求される場合はポリエステル等のプラスチック支持体、さらに低コストが要求される分野には紙、合成紙、防水樹脂ラミネート或いはコート紙支持体を使用できる。支持体と接触する材料との接着性向上のために支持体自身の表面処理を施したものを使用してもよい。か

かる表面処理の例としてアルミシートの場合、各種研磨処理、陽極酸化処理があり、プラスチックシートの場合、コロナ放電処理、プラスト処理等がある。

耐刷力等必要に応じ支持体の上に接着剤層を設けることが出来る。一般的に高耐刷性を必要とする場合、接着剤層を設ける。接着剤は親水層成分と使用する支持体に合わせ選択・設計する必要がある。山田章三郎監「接着・粘着の事典」朝倉書店刊（１９８６）、日本接着協会編「接着ハンドブック」日本工業新聞社刊（１９８０）等に記載のアクリル系、ウレタン系、セルロース系、エポキシ系等接着剤が使用できる。

本発明の感熱平版原版は、以下の方法で製造できる。上述の成分をその種類、親水性バインダーポリマーの架橋方法に従って選択した溶媒と共にペイントシェーカー、ボールミル、超音波ホモジナイザー等でよく分散し、得られた塗布液（ドープ）をドクターブレード法、バーコート法、ロールコート法等公知の方法で支持体上に塗布し乾燥し、感熱平版印刷材料を得る。溶媒としては、水、エタノール、イソプロパノール、*n*-ブタノールといったアルコール類、アセトン、メチルエチルケトンといったケトン類、ジエチレングリコールジエチルエテル、ジイソプロピルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、ジエチレングリコールといったエーテル類、酢酸エチル、酢酸ブチルといったエステル類、トルエン、キシレンといった芳香族炭化水素、*n*-ヘキサン、デカリンといった脂肪族炭化水素、ジメチルフォルムアミド、ジメチルスルフォキシド、アセトニトリルまたはこれらの混合溶剤を使用することができる。さらに必要なら親水性バインダーポリマーを三次元架橋させるためにマイクロカプセルが破壊する温度より低温で追加の加熱或いは紫外線照射を行なう。塗膜の厚みは数 μm ～１００ μm の間で任意に設

定すればよい。通常は性能とコストの関係から $1 \sim 10 \mu\text{m}$ の厚みが好ましい。表面平滑性を高める必要があれば、塗布・乾燥後、若しくは親水性バインダーポリマーの三次元架橋化反応後にカレンダー処理を行えばよい。特に高度の平滑性が必要なら塗布・乾燥後に行うのが好ましい。

本発明の感熱平版原版を製版するには、電子組版機、DTP、ワードプロセッサ、パーソナルコンピュータ等で作成・編集された文書・画像をサーマルヘッド、熱モードのレーザーで描画・印字するだけで現像工程は一切行なわず完了する。印字後、カプセルが破壊しない温度で加温（ポストキュア）若しくは版全面に活性光線照射することにより画像部の架橋度を高めることが出来る。後者の方法を実行する場合、親水層中に前述の光重合開始剤や光カチオン重合開始剤とそれによって反応が進む官能基を有する化合物とを併用するか親油性成分に該官能基を導入することが必要である。該開始剤、官能基を有する化合物は前述のほか、例えば、加藤清視著「紫外線硬化システム」総合技術センター刊（1989）、加藤清視編「UV・EB硬化ハンドブック（原料編）」高分子刊行会（1985）等の成書に記載の公知のものを使用する。

以上のようにして得られた印刷版は、市販のオフセット印刷機にセットし通常の方法で印刷することができる。印刷する際、必要ならば印刷版に通常のエッチング処理を施してから印刷することが出来る。

〈発明を実施するための最良の形態〉

以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明は何らこれに限定されることはない。なお、文中、部と記してあるのは特に断りの無い限り重量部である。また、架橋間平均分量は、反応

が 1 0 0 % 進行したと仮定した上での、設計上の計算値で示してある。

親水性バインダーポリマー P-1 の製造例

2-ヒドロキシエチルアクリレート 5.8 g、アクリル酸 16.2 g、アクリルアミド 16.0 g、連鎖移動剤としてドデシルメルカプタン 0.2 g、水／イソプロピルアルコール（1／1 重量比）100 g の混合溶液を攪拌しながら 70℃ に昇温した。この溶液に熱重合開始剤として 2, 2-アゾビス（イソブチロニトリル）（以下、AIBN）0.38 g を添加し 4 時間反応した。引き続き、グリシジルメタクリレート 6.4 g、重合禁止剤として t-ブチルハイドロキノン 0.5 g およびベンジルトリメチルアンモニウムクロライド（以下、BTMAC）1 g を加え、130℃ で 6 時間反応した。次いでアセトンを加えポリマーを沈殿させ、よく洗浄して精製し親水性バインダーポリマー P-1（GPC による数平均分子量： 1.5×10^4 、架橋間平均分子量： 0.8×10^3 、水-ケロシン系の中油滴法接触角：160° 以上）を得た。

親水性バインダーポリマー P-2 の製造例

2-ヒドロキシエチルアクリレート 5.8 g、アクリル酸 16.2 g、アクリルアミド 16.0 g、ドデシルメルカプタン 0.2 g、イソプロピルアルコール／トルエン（1／1 重量比）100 g の混合溶液を攪拌しながら 70℃ に昇温した。この溶液に AIBN を 0.3 g 添加し 4 時間反応した。次いでアセトンを加えポリマーを沈殿させ、よく洗浄して精製し親水性バインダーポリマー P-2（GPC による数平均分子量： 1.7×10^4 、水-ケロシン系の中油滴法接触角：160° 以上）を得た。

親水性バインダーポリマー P-3 の製造例

2-ヒドロキシエチルアクリレート 52.2 g、アクリルアミド

35.5 g、アクリル酸 3.6 g、ドデシルメルカプタン 0.9 g、水／イソプロピルアルコール（1／1 重量比）100 g の混合溶液を反応器中で 70 °C に加温した。これに AIBN を 1 g 添加し 5 時間反応した。引き続きグリシジルメタクリレート 7.2 g、*t*-ブチルヒドロキノン 0.5 g、BTMAC 1 g を加え、130 °C で 6 時間反応した。次いでアセトンを加えポリマーを沈殿、洗浄し親水性ポリマーバインダー P-3（GPC による数平均分子量： 1.5×10^4 、架橋間平均分子量： 1.8×10^3 、水-ケロシン系の水中油滴接触角：160° 以上）を得た。

親水性バインダーポリマーの P-4 製造例

2-ヒドロキシエチルアクリレート 58 g、アクリルアミド 35.5 g、ドデシルメルカプタン 0.9 g、水 100 g の混合溶液を反応器中で 70 °C に加温し、これに AIBN を 1 g 添加し 5 時間反応した。次いでアセトンを加え、ポリマーを沈殿、洗浄して精製し、親水性バインダーポリマー P-4（GPC による数平均分子量： 1.5×10^4 、水-ケロシン系の水中油滴接触角：160° 以上）を得た。

親水性バインダーポリマー P-5 の製造例

アクリルアミド 33.8 g、アクリル酸 1.8 g、2-ヒドロキシアクリレート 11.6 g とを酢酸エチル／トルエン（80／20 重量比）320 g に溶解した。反応液に窒素ガスを導入し、攪拌しながら 45 °C に昇温し、同じ混合溶剤 20 g に溶かした AIBN 0.41 g を添加したのち、55 °C、6 時間反応させた。得られたスラリー状ポリマーをろ過、洗浄を繰り返して精製した。ついで該ポリマー 20 g を水 270 g に溶解し、エアーを導入しながら 80 °C に昇温した。イソプロピルアルコールに溶かした重合禁止剤の 2,6-ターシャリーブチルパラクレゾール（以下、BHT）0.4 g、ト

リメチルベンジルアンモニウムハイドロオキシド（以下、TMBAHO）4.8 g、グリシジルメタクリレート16.2 gとを添加し、酸価がゼロになるまで4時間反応した。このポリマーを真空乾燥し親水性バインダーポリマーP-5（GPCによる数平均分子量： 1.9×10^5 、架橋間平均分子量： 1.8×10^3 、水-ケロシン系の水中油滴接触角： 160° 以上）を得た。

親水性バインダーポリマーP-6の製造例

ポリオキシエチレングリコール（数平均分子量： 1×10^3 ）100 gと1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート25.2 gとを 80°C で攪拌し、両末端にイソシアネート基を有する鎖延長されたポリマーを合成した。ついで、 85°C に昇温し、乾燥エアーを導入し、グリセリンモノメタクリレート32 gとBHT0.1 gを添加した。赤外分光光度計でイソシアネート特性吸収が認められなくなるまで反応し、親水性バインダーポリマーP-6を得た（数平均分子量： 2.8×10^3 、架橋間平均分子量： 2.8×10^3 、水-ケロシン系の水中油滴接触角： 160° 以上）。

マイクロカプセル化した親油性成分M-1の製造例

脱溶剤し固体状にしたコロネートL（日本ポリウレタン製、トリメチロールプロパンと2,4-トリレンジイソシアネートとの1対3モル付加体）10 g、エチルアルコール8 g、精製水2 g、ポリアクリルアミドの5%水溶液を容器に採りペイントシェイカーで室温のもと1時間振盪し、微粒子表面がブロック化されたイソシアネートのマイクロカプセルM-1を調製した。一次分散粒子の平均サイズは $1.0 \mu\text{m}$ であった。

マイクロカプセル化した親油性成分M-2の製造例

ビスフェノールAのジグリシジルエーテル50 gを加熱溶解し、 60°C の5%酸処理ゼラチン水溶液200 g中に加え乳化分散した。

油滴の大きさが平均 $3\ \mu\text{m}$ になったところで 5 % カルボキシメチルセルロース水溶液（エーテル化度 0.6、平均重合度 160）を加え、pH 5.5 にした後、 10°C に冷却した。10 % ホルマリン 12 g を加え、10 % 苛性ソーダで pH 10 に調整しマイクロカプセル化した親油性成分 M-2 を得た。

マイクロカプセル化した親油性成分 M-3 の製造例

3, 3'-ジメチルビフェニル-4, 4'-ジイソシアネート 13.2 g, 2-ヒドロキシエチルアクリレート 5.9 g と触媒のジブチルチンジラウレート 0.05 g とを酢酸エチル 80 g に溶解し、 50°C 、15 分間攪拌した後 70°C 、2 時間反応しアクリル基とイソシアネート基とを同一分子中に有する化合物を合成した。この後溶剤を留去し、さらに真空乾燥した。得られた固化物を乳鉢で粉碎し、この中に該固化物とほぼ同量のポリビニルアルコールの 5 % 水／エタノール（5.5 / 2.5 重量比）溶液とアルミナボールと加え、ペイントシェーカーで 1 時間振とう、粉碎しマイクロカプセル化した親油性成分 M-3 を調製した。一次分散粒子の平均サイズは $0.9\ \mu\text{m}$ であった。

マイクロカプセル化した親油性成分 M-4 の製造例

ノニルフェノールのエチレンオキサイド付加物（HLB 15）3 g, 部分鹼化ポリビニルアルコール 3 g、ポリオキシエチレングリコール（数平均分子量： 2×10^3 ）5 g を水 150 g に溶解、分散して乳化剤水溶液を調合した。この溶液をホモジナイザー中に入れ、 60° に保ち、あらかじめ 60° で混合しておいたトリメチロールプロパントリアクリレート 5 g、テトラエチレングリコールジメタクリレート 10 g、ラウリルアクリレート 5 g および 1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート 0.44 g を添加し、8000 回転で、3 時間攪拌した。こうして平均粒径 $2.4\ \mu\text{m}$ のマイクロカ

プセル化した親油性成分M-4を得た。

実施例 1

ウレタン系接着剤が塗布してある厚み180 μ mのポリエステル支持体の上に、あらかじめペイントシェーカーで室温下30分間よく分散させたのち脱泡した下記組成のドープをブレードコーターで塗布した。

親水性バインダーポリマーP-1(15%固形分): 12.0部

マイクロカプセル化した親油性成分M-1(20%固形分):

6.0部

AI BN: 1.0部

炭酸カルシウム(吸収剤): 0.8部

ステアリン酸亜鉛(滑剤): 0.5部

水: 18.7部

次いで、30分間風乾し、真空乾燥機中で30℃、3時間乾燥し、次にカレンダー処理を行い、平版印刷材料を得た。さらにこれを40℃、4時間反応を兼ねて乾燥させ、塗布厚み平均4.5 μ mの平版印刷原版を得た。

この原版を電子組版機と接続した、サーマルヘッド(東芝製 T P H-293R7)搭載の製版装置で印刷画像を印字し現像することなく製版し、印刷版を得た。この版を所定の寸法にトリミングしオフセット印刷機(ハマダ印刷機械株式会社製、HAMADA 611XL、ハードブランケット使用)に装着し上質紙に対し印刷した(用いたインキはBSD オフセットインキ ニューラバー 墨 ゴールド、エッチ処理あり、湿し水はエッチ液を水で50倍希釈したものを使用した)。2万部を過ぎても地汚れがなく、画像部も鮮明に印刷出来た。印刷前後の非画像部の用紙反射濃度を反射濃度計(DM400、大日本スクリーン製造(株)製)にて測定したとこ

ろ、両者の差は、0.01以下であった。

実施例 2

実施例 1 のドープ組成において、親水性バインダーポリマー P-1 を P-3 に変更し、さらに架橋剤としてトリメチロールプロパン 2.0 部、発色剤として 3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリソフルオラン（固形分 40%、平均粒径 2.5 μm ）2.0 部およびビスフェノール A 分散液（固形分 30%、平均粒径 2.5 μm ）10.0 部を加えたほかは実施例 1 と同様の方法で、塗布厚み平均 3 μm の平版印刷原版を得、製版、印刷を行なった。

印字後一切の現像なしに製版された印刷版の画像部は黒色に着色しており検版が容易であった。印刷の結果、3 万部過ぎても地汚れもなく鮮明に印刷出来た。印刷前後の非画像部の用紙反射濃度差は、0.01 以下であった。

実施例 3

ポリエステル支持体にかえて電解研磨されたアルミ支持体上に、実施例 1 と同様の方法で下記組成のドープを塗布した（親水性バインダーポリマーの架橋間平均分子量：2.5 $\times 10^3$ ）。30 分間風乾後、真空乾燥機中で 30 $^{\circ}\text{C}$ 、3 時間乾燥し、次にカレンダー処理を行い、平版印刷材料を得た。さらにこれを 60 $^{\circ}\text{C}$ 、8 時間反応を兼ねて乾燥させ、塗布厚み平均 2.5 μm の平版印刷原版を製造し、実施例 1 同様製版、印刷した。

親水性バインダーポリマー P-2 (20% 固形分) :	12.5 部
グリセロールトリスアンヒドロトリメリテート :	0.2 部
マイクロカプセル化された親油性成分 M-2 (20% 固形分) :	7.0 部
加水ハロイサイト (吸収剤) :	1.0 部
ステアリン酸アミド (滑剤) :	1.0 部

- 3 4 -

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン

(固形分 40% 平均粒径 $2.5 \mu\text{m}$) : 2.0 部

ビスフェノール A 分散液

(固形分 30%、平均粒径 $2.5 \mu\text{m}$) : 10.0 部

水 : 18.5 部

現像工程なしで得られた印刷版は画像部の検版が容易であり、1万部を過ぎても地汚れ無く鮮明な印刷物が得られた。印刷前後の非画像部の用紙反射濃度差は、0.01 以下であった。

実施例 4

電解研磨されたアルミ支持体上に下記組成のドープをブレードコーターを用い塗布した(親水性バインダーポリマーの架橋間平均分子量: 1.3×10^3)。

親水性バインダーポリマー P-4 の 15% トルエン溶液 :

12.0 部

酸性亜硫酸ナトリウムでマスクされたヘキサメチレンジイソシアネート誘導体 :

0.25 部

マイクロカプセル化された親油性成分 M-1 (固形分 99%) :

1.2 部

カオリン(吸収剤) :

5.0 部

トルエン :

18.0 部

次いで、30 分間風乾し、平版印刷材料を得た。これを真空乾燥器中で 55°C 、4 時間乾燥し、次に、カレンダー処理を行ない塗布厚み平均 $3 \mu\text{m}$ の平版印刷原版を得た。実施例 1 同様製版、印刷を行なったところ 2 万部を過ぎても地汚れなく、鮮明な画像の印刷物が得られた。印刷前後の非画像部の用紙反射濃度差は、0.01 以下であった。

実施例 5

実施例 2 のドーブに増感剤として、ニトロセルロース（硝化度 1.8）0.5 部を添加した以外同様にして塗布平均厚 3 μ m の平版印刷原版を得た。実施例 2 と同様に製版、印刷を行なったところ、実施例 2 に比べ 7 割の印加エネルギーで実施例 2 と同レベルの印刷物が得られた。印刷前この非画像部の用紙反射濃度差は、0.01 以下であった。

実施例 6

アルカリで脱脂した厚み 200 μ m のアルミシートの片面に γ -アクリロキシプロピルトリメトキシシランを塗布し 50 $^{\circ}$ C、1 時間キュアーした支持体に下記の組成のドーブをブレードコーターにより塗布した。

親水性バインダーポリマー P-5（15% 固形分）： 5.0 部
マイクロカプセル化した親油性成分 M-3（15% 固形分）：
25.0 部
（2-アクリロイルオキシエチル）（4-ベンゾイルベンジル）
ジメチル臭化アンモニウム（光重合開始剤）： 0.01 部
KIP-103（三井東圧化学製、フタロシアニン系色素）：
0.03 部
部分鹼化ポリビニルアルコール（5% 固形分）： 10.0 部
水： 16.0 部

次いで、30 分間風乾後、40 度で 3 時間乾燥して平版印刷材料を得た。さらに、これを、ケミカルランプで 6 J/cm² 照射し、塗布厚み平均 4 μ m の平版印刷原版を得た。この原版を電子組版装置と接続した、1 W 半導体レーザー素子搭載の印字装置で印刷画像を熱印字し、次いで現像工程を経ず版全面を高圧水銀灯で 1 分間照射し印刷版を得た。この版をトリミングし、実施例 1 同様に印刷したところ、5 万部を過ぎても地汚れもなく鮮明な印刷物が得られた。

印刷前後の非画像部の用紙反射濃度は0.01以下であった。

実施例 7

実施例 6 に使用した支持体上に下記の組成のドーブをブレードコーターで塗布した。

親水性バインダーポリマー P-6 (15% 固形分) : 5.0 部
マイクロカプセル化された親油性成分 M-1 (20% 固形分) :
20.0 部
(2-アクリロイルオキシエチル) (4-ベンゾイルベンジル)
ジメチル臭化アンモニウム (光重合開始剤) : 0.01 部
KIP-101 (三井東圧化学製、アントラキノ系色素) :
0.01 部
部分鹼化ポリビニルアルコール (5% 固形分) : 10.0 部
水 : 16.0 部

次いで、30 分間風乾後、真空乾燥器内で 30℃ で 3 時間乾燥して平版印刷原版を得た。さらに、これを、ケミカルランプで 6 J/cm² 照射し、塗布平均厚み 3.5 μm の平版印刷原版を得た。この原版を実施例 6 の印字装置で、現像工程を経ず印刷版を得た。この版をトリミングし実施例 1 同様に印刷したところ、2 万部を過ぎても地汚れがなく鮮明な印刷物が得られた。印刷前後の非画像部の用紙の反射濃度は 0.01 以下であった。

実施例 8

コロナ放電処理した厚み 200 μm のポリエステルフィルム上に、5～10℃ で調合された下記組成のドーブをブレードコーターで素早く塗布した。

ポリアリルアミン (親水性バインダーポリマー、日東紡績 (株)
製 品種 PAA-H、20% 水溶液) : 12.0 部
ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル (オキシエチレン

基繰り返し数：23）：	1. 0 部
マイクロカプセル化した親油性成分M-3（15%固形分）：	6. 5 部
マイクロカプセル化した親油性成分M-4（15%固形分）：	3. 0 部
シリカ：	0. 5 部
3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン（固形分40%、平均粒径2.5 μ m）：	0. 5 部
ビスフェノールA分散液 （固形分30%、平均粒径2.5 μ m）：	0. 5 部
水：	18. 0 部

次いで、発泡しないよう徐々に真空度を上げながら真空乾燥器中で20℃、3時間乾燥し、40℃で1時間反応を重ね乾燥された。次いで、10% HCl水溶液中に浸漬し、取り出してから水洗いした後、40℃で1時間乾燥した。この後、カレンダー処理を行ない、塗布厚み平均3 μ mの平版印刷原版を得た。実施例1同様に製版、印刷を行ったところ、2万部を過ぎても地汚れなく鮮明な印刷ができた。印刷前後の非画像部の用紙反射濃度差は0.01以下であった。なお、上記支持体上に、このポリアミンを上記ジグリシジルエーテルで架橋した膜の水-ケロシン水中油滴法接触角は160°以上であった。

比較例1

実施例1においてマイクロカプセル化された親油性成分M-1にかえて、反応性基を有しない平均粒径1.0 μ mのワックスを同量添加した他は同じ組成のドープを調合し、実施例1と同様にして塗布、製版、印刷した。その結果、6百部あたりから印刷物の画像部がカスレ始めた。

比較例 2

マイクロカプセル化された親油性成分 M-1 にかえて、メチルメタクリレート-スチレン-ジエチレングリコールジメタクリレート系マイクロゲル（平均粒径 $0.5 \mu\text{m}$ 、反応性官能基非含有タイプ）を酸性ゼラチンでコアセルベーション法によりカプセル化したマイクロカプセルを同量使用した以外は実施例 1 と同じ組成のドープで実施例 1 同様にして平版印刷原版を作成し、製版、印刷を行なった。その結果、2 千部を過ぎたあたりから印刷物の画像部がカスレ始めた。印刷を中断し版のインキを丁寧に拭き去り、カスレの部分を SEM で観察したところ、カプセルサイズ相当のへこみが認められた。カスレのない所はかかる現象が認められなかった。

比較例 3

実施例 3 において、グリセロールトリスアンヒドロトリメリテートを使用しない以外、同じ組成のドープを用いて塗布、乾燥し平版印刷原版を得た。実施例 1 同様に製版、印刷したところ、4～5 百部から地汚れし版の非画像部相当領域の一部が剝離を始めていた。

〈産業上の利用可能性〉

本発明の感熱平版印刷原版は、親水性バインダーポリマーが三次元架橋されており、かつ、印字により、マイクロカプセルから露出した親油性成分は該バインダーポリマーと化学的に結合し、画像部を形成する。そのため、得られた平版印刷版は、耐刷性において格段に優れ、かつ、地汚れのない鮮明な画像の印刷物を得ることができる。その結果、単なる社内印刷を中心とする軽印刷だけでなく、新聞輪転印刷、フォーム印刷等本格的な印刷用の版材としても実用に供することができる。

また、本発明の感熱平版印刷原版は、親油性成分がマイクロカプ

セル化されているので印字に際して初めて、親油性成分と親水性バインダーポリマー等と反応させることができ、非画像部の地汚れを考慮する必要度が低く、また、高い貯蔵安定性がある。

本発明の感熱平版印刷原版は、その機能を各々の構成成分が受け持っているため、版の設計上の自由度が高い。

さらに、本発明の感熱平版印刷原版は、接触印字方式のサーマルヘッド印字をしても、サーマルヘッドへの付着物は極小に押さえられ、製版時のサーマルヘッドの清掃頻度が激減し製版作業性が大幅に向上する。

本発明の感熱平版印刷原版は、その非画像部は主として三次元架橋された親水性ポリマーで形成されているため、本発明の製版工程では現像が不要である。現像液の管理、廃液の処理といった作業が要らないため作業効率、コスト削減が計られる。製版装置もコンパクトになり、精度は要求されるものの装置価格も低く設計出来る。

請 求 の 範 囲

1. 熱により画像部に転換するマイクロカプセル化された親油性成分と親水性バインダーポリマーとを含有する親水層及び支持体とから構成される感熱平版印刷原版であって、該親水性バインダーポリマーは三次元架橋されており、かつ、該マイクロカプセル中の親油性成分とカプセルの破壊後化学結合する官能基を有しており、該マイクロカプセル中の親油性成分はカプセルの破壊後該親水性バインダーポリマーと化学結合する官能基を有している感熱平版印刷原版。
2. 前記親水性バインダーポリマーが、ポリ(メタ)アクリレート系、ポリオキシアルキレン系、ポリウレタン系、エポキシ開環付加重合系、ポリ(メタ)アクリル酸系、ポリ(メタ)アクリルアミド系、ポリエステル系、ポリアミド系、ポリアミン系、ポリビニル系、多糖類系あるいはそれらの複合系等の、側鎖にカルボキシル基、リン酸基、スルホン酸基、アミノ基もしくはこれらの塩、水酸基、アミド基、ポリオキシエチレン基等の親水性官能基を一種以上かつ複数個含有する炭素-炭素結合から構成されるポリマー、酸素、窒素、硫黄、リンからなるヘテロ原子の少なくとも一種以上で結合された炭素原子もしくは炭素-炭素結合から構成されるポリマー、またはその側鎖にカルボキシル基、リン酸基、スルホン酸基、アミノ基もしくはこれらの塩、水酸基、アミド基、ポリオキシエチレン基からなる親水性官能基を一種以上かつ複数個含有するポリマーである請求項1の感熱平版印刷原版。
3. 前記親水性バインダーポリマーが、側鎖に水酸基、カルボキシル基もしくはそのアルカリ金属塩、アミノ基もしくはそのハロゲン化水素酸塩、スルホン酸基もしくはそのアミン塩、アルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩およびアミド基のいずれかまたはこれら

を組合せたセグメントを繰り返し有する請求項 1 の感熱平版印刷原版。

4. 前記親水性バインダーポリマーが、主鎖セグメントにポリオキシエチレン基を有する請求項 1 の感熱平版印刷原版。

5. 前記親水性バインダーポリマーが、主鎖セグメントあるいは側鎖にウレタン結合またはウレア結合する請求項 1 の感熱平版印刷原版。

6. 前記親水性バインダーポリマーが、0.02 以下の印刷前後の非画像部の用紙の反射濃度差を有する請求項 1 の感熱平版印刷原版。

7. 前記親水性バインダーポリマーが、(メタ)アクリル酸もしくはそのアルカリ金属塩およびアミン塩、イタコン酸もしくはそのアルカリ金属塩およびアミン塩、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、N-モノメチロール(メタ)アクリルアミド、N-ジメチロール(メタ)アクリルアミド、アリルアミンもしくはそのハロゲン化水素酸塩、3-ビニルプロピオン酸もしくはそのアルカリ金属塩およびアミン塩、ビニルスルホン酸もしくはそのアルカリ金属塩およびアミン塩、2-スルホエチル(メタ)アクリレート、ポリオキシエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、アジドホスホオキシポリオキシエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、アリルアミンもしくはそのハロゲン化水素酸塩等の、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸、アミノ基もしくはそれらの塩、水酸基、アミド基およびエーテル基などの親水性基を有する親水性モノマーから選ばれる少なくとも一種を用いて合成された親水性ホモもしくはコポリマーから構成される請求項 1 の感熱平版印刷原版。

8. 前記親水性バインダーポリマーが、ポリオキシメチレングリコ

ールまたはポリオキシエチレングリコールから構成される請求項 1 の感熱平版印刷原版。

9. 前記親油性成分が、イソシアネート化合物、多官能（メタ）アクリルモノマーあるいはこれと単官能（メタ）アクリレート、親水性基含有（メタ）アクリレートモノマーとの組合せ、多官能アリル化合物あるいはこれと単官能（メタ）アクリレート化合物との組合せあるいは（メタ）アクリレート化合物との組合せ、テレキリーック性ポリマー、炭素－炭素不飽和結合基、水酸基、カルボキシ基、アミノ基およびエポキシ基からなる反応性基を含有する反応性ワックス、多官能エポキシ化合物、ジアゾ樹脂、（メタ）アクリルコポリマー、ウレタンアクリレートから選ばれる少なくとも一種以上から構成される請求項 1 の感熱平版印刷原版。

10. 前記親油性成分が、ウレタンまたはウレア構造を有している請求項 1 の感熱平版印刷原版。

11. 前記親油性成分が、架橋構造をとりうる請求項 1 の感熱平版印刷原版。

12. 前記親油性成分が、平均 $10\ \mu\text{m}$ 以下 $0.01\ \mu\text{m}$ 以上の粒子径のマイクロカプセルである請求項 1 の感熱平版印刷原版。

13. 前記親油性成分が、親水性バインダーポリマーに対して $1/20 \sim 10/1$ （重量比）である請求項 1 の感熱平版印刷原版。

14. 前記化学結合が不飽和基の付加重合、イソシアネート基と活性水素とのウレタン化反応または尿素化反応、カルボキシル基、水酸基またはアミノ基とエポキシ基との反応による結合である請求項 1 の感熱平版印刷原版。

15. 前記化学結合が、三次元架橋構造をとっている請求項 1 の感熱平版印刷原版。

16. 前記親水層に、前記親油性成分と化学結合をする反応性物質

を含有している請求項 1 の感熱平版印刷原版。

17. 前記親水層に、炭酸カルシウム、シリカ、酸化亜鉛、酸化チタン、カオリン、焼成カオリン、加水ハロサイト、アルミナゾル、珪藻土、タルクから選ばれる少なくとも一種以上の吸収剤が含有されている請求項 1 の感熱平版印刷原版。

18. 前記親水層に、常温で固体の滑剤が含有されている請求項 1 の感熱平版印刷原版。

19. 前記親油性成分に、印字部のみが発色する感熱色素が含有されている請求項 1 の感熱平版印刷原版。

20. 前記支持体の上に、さらに接着層を設けた請求項 1 の感熱平版印刷原版。

21. 熱により画像部に転換するマイクロカプセル化した親油性成分と親水性バインダーポリマーとを含有する親水層及び支持体とから構成される感熱平版印刷材料であって、該親水性バインダーポリマーが三次元架橋しうる官能基と、該マイクロカプセル中の親油性成分とカプセルの破壊後化学結合する官能基を有しており、該マイクロカプセル中の親油性成分はカプセルの破壊後親水性バインダーポリマーと化学結合する官能基を有している感熱平版印刷材料。

22. 熱により画像部に転換するマイクロカプセル化された親油性成分と親水性バインダーポリマーとを含有する親水層及び支持体とから構成される感熱平版印刷原版であって、該親水性バインダーポリマーは三次元架橋されており、かつ、該マイクロカプセル中の親油性成分とカプセルの破壊後化学結合する官能基を有しており、該マイクロカプセル中の親油性成分はカプセルの破壊後バインダーポリマーと化学結合する官能基を有している感熱平版印刷原版を熱記録手段で印字して得られる平版印刷版。

23. 熱により画像部に転換するマイクロカプセル化された親油性

成分と親水性バインダーポリマーとを含有する親水層及び支持体とから構成される感熱平版印刷原版であって、該親水性バインダーポリマーは三次元架橋されており、かつ、該マイクロカプセル中の親油性成分とカプセルの破壊後化学結合する官能基を有しており、該マイクロカプセル中の親油性成分はカプセルの破壊後該親水性バインダーポリマーと化学結合する官能基を有している感熱平版印刷原版を熱記録手段で印字する感熱平版印刷原版の製版方法。

24. 印字後、版全面をマイクロカプセルの破壊温度より低温で加熱する請求項23の感熱平版印刷原版の製版方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP94/00643

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁵ B41N1/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁵ B41N1/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, A, 59-2845 (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), January 9, 1984 (09. 01. 84), (Family: none)	1-24
Y	JP, A, 3-108588 (Toppan Printing Co., Ltd.), May 8, 1991 (08. 05. 91), (Family: none)	1-24
Y	JP, A, 5-8575 (Nippon Shokubai Co., Ltd.), January 19, 1993 (19. 01. 93), (Family: none)	1-24
Y	JP, A, 5-53332 (Konica Corp.), March 5, 1993 (05. 03. 93), (Family: none)	1-24

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

June 28, 1994 (28. 06. 94)

Date of mailing of the international search report

July 19, 1994 (19. 07. 94)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁵ B41N1/14

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁵ B41N1/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, A, 59-2845 (三菱製紙株式会社), 9. 1月. 1984 (09. 01. 84) (ファミリーなし)	1-24
Y	JP, A, 3-108588 (凸版印刷株式会社), 8. 5月. 1991 (08. 05. 91) (ファミリーなし)	1-24
Y	JP, A, 5-8575 (株式会社 日本触媒), 19. 1月. 1993 (19. 01. 93) (ファミリーなし)	1-24

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日
若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献
(理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日
の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と
矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のため
に引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規
性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文
献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性
がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

28. 06. 94

国際調査報告の発送日

19.07.94

名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

阿久津

弘

2 H 7 1 2 4

電話番号 03-3581-1101 内線

3232

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, A, 5-53332 (コニカ株式会社), 5. 3月. 1993 (05. 03. 93) (ファミリーなし)	1-24